

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-107780

(P2006-107780A)

(43) 公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/04 A	5HO29
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	5HO50
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	
HO 1 G 9/016 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z	
HO 1 G 9/00 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3O1F	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-289222 (P2004-289222)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成16年9月30日(2004.9.30)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
		(72) 発明者	官崎 祐一 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	後石原 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

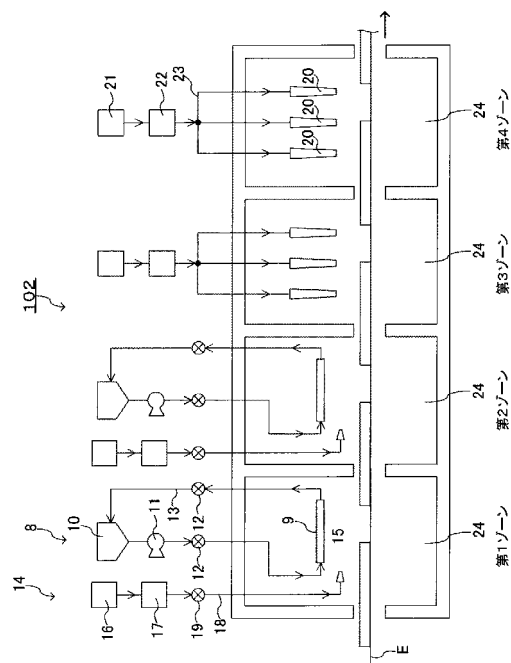
(54) 【発明の名称】 電極板の製造方法および電極板

(57) 【要約】

【課題】 活物質層用塗工組成物の塗膜の乾燥を、集電体に対する密着性を低下させずに短時間で完了させることができる電極板の製造方法を提供すると共に、該製造方法を適用して製造された、活物質層の密着性が良好な電極板を提供する。

【解決手段】 電極板中間品の集電体上に形成された活物質層用塗工組成物の塗膜を乾燥する工程において、塗膜中の溶剤残量が100質量%~24.4質量%までの期間を乾燥初期、前記溶剤残量が24.4質量%未満~2.2質量%までの期間を乾燥中期、及び、前記溶剤残量が2.2質量%未満の期間を乾燥後期としたときに、乾燥中期において、前記電極板中間品が置かれる乾燥環境内の雰囲気温度を70~150の範囲内、及び、該乾燥環境内に気流を吐出する送風手段の吐出口の位置での風速を1.5~18.0の範囲内に設定する。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電極板中間品の集電体上に形成された活物質層用塗工組成物の塗膜を乾燥する工程を含む電極板の製造方法であって、

前記乾燥工程における、塗膜中の蒸発させるべき溶剤の残量が 100 質量% ~ 24.4 質量%までの期間を乾燥初期、前記溶剤残量が 24.4 質量%未満 ~ 2.2 質量%までの期間を乾燥中期、及び、前記溶剤残量が 2.2 質量%未満の期間を乾燥後期としたときに

乾燥中期において、前記電極板中間品が置かれる乾燥環境内の雰囲気温度を 70 ~ 150 の範囲内、及び、該乾燥環境内に気流を吐出する送風手段の吐出口の位置での風速を 2.5 ~ 18.0 m / s e c の範囲内に設定することを特徴とする、電極板の製造方法。

## 【請求項 2】

乾燥工程の全所要時間の前半を経過する前に、塗膜中の蒸発させるべき溶剤の残量を 50 質量%以下にまで減量させる、請求項 1 に記載の電極板の製造方法。

## 【請求項 3】

前記乾燥初期における乾燥環境内の最も低い雰囲気温度を、前記乾燥中期における乾燥環境内の最も高い雰囲気温度と等しいか又はそれよりも高い温度とする、請求項 1 又は 2 に記載の電極板の製造方法。

## 【請求項 4】

前記乾燥初期における乾燥環境内の最も低い雰囲気温度を、前記乾燥中期及び前記乾燥後期における乾燥環境内の最も高い雰囲気温度と等しいか又はそれよりも高い温度とする、請求項 3 に記載の電極板の製造方法。

## 【請求項 5】

前記乾燥後期における乾燥環境内の最も低い雰囲気温度を、前記乾燥中期における乾燥環境内の最も高い雰囲気温度と等しいか又はそれよりも高い温度とする、請求項 4 に記載の電極板の製造方法。

## 【請求項 6】

前記乾燥工程の全期間を通じて乾燥環境内の雰囲気温度を等しくするか、又は、該乾燥工程の全所要時間の前半に該雰囲気温度が最も高い期間を設定する、請求項 3 乃至 5 のいずれかに記載の電極板の製造方法。

## 【請求項 7】

前記乾燥中期における乾燥環境内の最も速い前記風速を、乾燥初期及び乾燥後期における最も遅い風速よりも遅い速度に設定する、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の電極板の製造方法。

## 【請求項 8】

前記乾燥初期における乾燥環境内の最も遅い前記風速を、乾燥中期及び乾燥後期における最も速い風速よりも速い速度に設定する、請求項 6 又は 7 に記載の電極板の製造方法。

## 【請求項 9】

乾燥工程の全所要時間の前半に乾燥環境内の前記風速が最も速い期間を設定する、請求項 7 又は 8 に記載の電極板の製造方法。

## 【請求項 10】

乾燥工程の全所要時間を 2 分以内とする、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の電極板の製造方法。

## 【請求項 11】

前記請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の方法により製造した電極板。

## 【請求項 12】

活物質層の剥離試験機で 90 ° 剥離を行った時の剥離強度が 10 N / m 以上である非水電解質液リチウムイオン二次電池用正極板である、請求項 11 に記載の電極板。

## 【請求項 13】

活物質層の剥離試験機で 90 ° 剥離を行った時の剥離強度が 5 N / m 以上である非水電

10

20

30

40

50

解質液リチウムイオン二次電池用負極板である、請求項 1 1 に記載の電極板。

【請求項 1 4】

活物質層の剥離試験機で 90° 剥離を行った時の剥離強度が 5 N / m 以上である電気二重層キャパシタ用負極板である、請求項 1 1 に記載の電極板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質液二次電池や二重層キャパシタ等の正極及び / 又は負極として用いられる電極板の製造方法に関する。

また本発明は、電極板、特に好適には上記製造方法により製造される電極板に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器や通信機器の小型化および軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として用いられる二次電池に対しても小型化および軽量化が要求されている。このため、従来のアルカリ蓄電池に代わり、高エネルギー密度で高電圧を有する非水電解質液二次電池、代表的にはリチウムイオン二次電池が提案されている。

一般に、非水電解質液二次電池、二重層キャパシタ等の電極板は、集電体の少なくとも一面に電極活物質層を所定パターン状に断続的に設けた構成をとる。電極活物質層のパターンが存在しない非塗工部は、端子を取り付ける等の目的のために集電体が露出した部分である。

20

【0003】

電極板は、通常、平均粒径が数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$  の活物質粒子と結着材の混合物スラリーを調製し、これを金属箔等の集電体上に塗布することにより塗膜を形成し（コーティング工程）、乾燥し（乾燥工程）、必要に応じて該塗膜が形成された集電体をプレスし（プレス工程）、該プレスした集電体を必要に応じて所定の幅に切断し（スリット工程）、さらに、必要に応じて所定の長さに切断する（裁断工程）ことにより製造される。

【0004】

上記乾燥工程において、スラリー状態の塗膜を乾燥させると、乾燥条件によっては塗膜表面で局所的に乾燥が進行する、いわゆる「皮張り」と呼ばれる現象が発生し、結着材が塗膜表面側に偏在、析出してしまふという問題がある。塗膜表面側への結着材の偏在は、集電体に対する活物質層の密着性低下を引き起こし、電池性能の低下、後加工での塗膜の脱落などによる歩留まり低下の原因となる。

30

従来、結着材の偏在を防ぐために、塗膜を乾燥工程の初期において温和な条件でゆっくり乾かすという方法が知られている。具体的には、乾燥工程の初期から後期に向けて、低温から高温の、又は、弱風から強風の勾配をつけることで、上記の皮張りが発生しない条件で乾燥を行う。

しかしながら上記方法では乾燥時間の短縮に限界があるため生産性を向上させにくい。乾燥時間を短縮する代わりに、乾燥設備の乾燥ラインを長くして同時に乾燥処理を行える集電体の長さを大きくする方法もあるが、設備投資がかさんでしまう。

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記の実状に鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、活物質層用塗工組成物の塗膜の乾燥を、集電体に対する密着性を低下させずに短時間で完了させることができる電極板の製造方法を提供することにある。

また、本発明の第二の目的は、上記の製造方法を適用して製造された、活物質層の密着性が良好な電極板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明により提供される電極板の製造方法は、電極板中間品の集電体上に形成された活

50

物質層用塗工組成物の塗膜を乾燥する工程を含む電極板の製造方法であって、

前記乾燥工程における、塗膜中の蒸発させるべき溶剤の残量が100質量%～24.4質量%までの期間を乾燥初期、前記溶剤残量が24.4質量%未満～2.2質量%までの期間を乾燥中期、及び、前記溶剤残量が2.2質量%未満の期間を乾燥後期としたときに

乾燥中期において、前記電極板中間品が置かれる乾燥環境内の雰囲気温度を70～150の範囲内、及び、該乾燥環境内に気流を吐出する送風手段の吐出口の位置での風速を2.5～18.0m/secの範囲内に設定することを特徴とするものである。

上記製造方法においては、乾燥工程の全所要時間の前半を経過する前に、塗膜中の蒸発させるべき溶剤の残量を50質量%以下にまで減量させることが好ましい。

また、本発明により提供される電極板は、上記本発明に係る製造方法により製造した電極板である。

#### 【発明の効果】

##### 【0007】

乾燥工程の恒率乾燥領域、減率乾燥領域の初期、及び、減率乾燥領域の後期の各期は、皮張りの発生しやすさ及び乾燥速度の短縮しやすさとの関係で重要度が異なるため、それぞれに適した乾燥条件を設定することが望ましい。これらの各領域は、塗膜を一定の乾燥条件で乾燥し続ける場合であれば、比較的容易に判別できる。

しかしながら、実際の塗膜の乾燥条件は、通常、乾燥工程を2以上の段階に分けて各段階ごとに異なる乾燥条件を設定するため、恒率乾燥領域から減率乾燥領域の初期への移り変わり、及び、減率乾燥領域の初期から減率乾燥領域の後期への移り変わりを判別することが難しい。

そこで本発明においては、恒率乾燥領域、減率乾燥領域の初期、及び、減率乾燥領域の後期に対応する溶剤残量の範囲を、それぞれ乾燥初期、乾燥中期及び乾燥後期に分け、乾燥工程の乾燥条件を設定する際に時期的な整合をとることとした。この方法により、乾燥工程の乾燥条件を各段階に合わせて最適化することが容易になる。

##### 【0008】

特に、本発明の製造方法においては、皮張りが発生しやすい乾燥中期における乾燥環境内の雰囲気温度と風速を上記範囲内とすることによって、皮張りの発生を阻止することができる。

また、乾燥工程の全所要時間の前半、すなわち、乾燥開始から全所要時間の半分に至るまでの期間を経過する前に、塗膜中の蒸発させるべき溶剤の残量を50質量%以下にまで減量させるように乾燥条件を設定することによって、乾燥時間を大幅に短縮することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0009】

本発明により提供される電極板の製造方法は、電極板中間品の集電体上に形成された物質層用塗工組成物の塗膜を乾燥する工程を含む電極板の製造方法であって、

前記乾燥工程における、塗膜中の蒸発させるべき溶剤の残量が100質量%～24.4質量%までの期間を乾燥初期、前記溶剤残量が24.4質量%未満～2.2質量%までの期間を乾燥中期、及び、前記溶剤残量が2.2質量%未満の期間を乾燥後期としたときに

乾燥中期において、前記電極板中間品が置かれる乾燥環境内の雰囲気温度を70～150の範囲内、及び、該乾燥環境内に気流を吐出する送風手段の吐出口の位置での風速を2.5～18.0m/secの範囲内に設定することを特徴とするものである。

##### 【0010】

本発明者は、乾燥開始からしばらく経過するまでの期間は、乾燥速度を比較的速くしても皮張りが発生しにくい、ある時点から皮張りが発生しやすくなり、やがて再び皮張りが発生しにくくなることを発見した。

さらに詳しく調査すると、乾燥工程中の恒率乾燥領域では乾燥速度を比較的速くしても

10

20

30

40

50

皮張りが発生しにくい、減率乾燥領域の初期では皮張りが発生しやすくなり、減率乾燥領域の後期では再び皮張りが発生しにくくなることが判明した。

ここで恒率乾燥領域とは、活物質層用塗工組成物の塗膜を一定条件で乾燥し続けるときに、塗膜重量の減少速度がほぼ一定である領域であり、乾燥開始からしばらく経過するまでの期間がこの領域に相当する。また、減率乾燥領域とは、活物質層用塗工組成物の塗膜を一定条件で乾燥し続けるときに、塗膜重量の減少速度が遅くなりながら乾燥が進行していく領域であり、恒率乾燥領域の経過後、乾燥が完了するまでの期間がこの領域に相当する。

#### 【0011】

乾燥工程の進展によって皮張りの発生しやすさが変動する理由としては、次のように推測される。すなわち、恒率乾燥領域では塗膜中の溶剤が豊富であるため、皮張りの予備状態又は皮張りが僅かに発生した状態になっても溶剤の対流などにより結着材の再分配が起きるため、皮張りが阻止される。しかし減率乾燥領域の初期（典型的な生乾き状態）では、塗膜中の溶剤が少なくなり、塗膜表面付近での結着材の再分配が起こりにくくなるので、局所的な乾燥が進行し、皮張りが発生する。その後、減率乾燥領域の後期では、塗膜内に結着材の大部分が析出し、結着材が塗膜内を移動しにくくなるため、皮張りが阻止される。

10

#### 【0012】

以上の発見及び推測から、塗膜の乾燥工程を恒率乾燥領域と、減率乾燥領域の初期と、減率乾燥領域の後期とに分け、減率乾燥領域の初期において皮張りが発生しにくい乾燥条件を設定することによって、活物質層表面側への結着材の偏在を阻止することができ、また、恒率乾燥領域において乾燥速度を速くすることによって、乾燥時間を大幅に短縮することができるとの結論を導き出した。

20

#### 【0013】

さらに、塗膜の乾燥方法として加熱乾燥と風乾を比べると、風乾は経済的であるが、皮張りを起こしやすい傾向があることも判明した。

この発見から、恒率乾燥領域においては経済性を考慮して風乾をできるだけ効果的に利用し、減率乾燥領域の初期においては皮張りが発生しにくい乾燥条件とするために、風乾の風量を減らし、乾燥のための加熱温度を上げることが望ましいとの結論を導き出した。

上記本発明の製造方法は、上記諸結論を総合して成し遂げられたものである。

30

#### 【0014】

（電極活物質層用塗工組成物）

本発明に用いられる活物質層用塗工組成物は、通常は、少なくとも活物質と結着材（バインダー）と溶剤を含有し、必要に応じて、さらに他の成分を含有する。

活物質は、従来から非水電解質液二次電池用、二重層キャパシタ用等の活物質として知られている材料を用いることができる。非水電解質液二次電池の正極用活物質としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ （コバルト酸リチウム）、 $\text{LiNiO}_2$ （ニッケル酸リチウム）若しくは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （マンガン酸リチウム）等のリチウム酸化物、又は、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 若しくは $\text{V}_2\text{O}_5$ 等のカルコゲン化合物を例示することができる。特に、 $\text{LiCoO}_2$ を正極用活物質として用い、炭素質材料を負極用活物質として用いること

40

#### 【0015】

一方、非水電解質液二次電池の負極用活物質としては、例えば、天然グラファイト、人造グラファイト、アモルファス炭素、カーボンブラック、アセチレンブラック又は、これらの成分に異種元素を添加したもののような炭素質材料が好んで用いられる。溶媒が有機系の場合には、金属リチウム又はリチウム合金等のようなリチウム含有金属が好適に用いられる。

また、電気二重層用キャパシタ用活物質としては、例えば活性炭、天然グラファイト、人造グラファイト、アモルファス炭素、カーボンブラック、アセチレンブラック又は、これらの成分に異種元素を添加したもののような炭素質材料が好んで用いられる。

50

## 【0016】

結着材としては従来から知られているもの、例えば、非水電解質液二次電池用電極板であれば、熱可塑性樹脂、より具体的にはポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、フッ素系樹脂又はポリイミド樹脂等を使用することができる。

この際、反応性官能基を導入したアクリレートモノマー又はオリゴマーを結着材中に混入させることも可能である。そのほかにも、ゴム系の樹脂や、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂、アクリレートモノマー、アクリレートオリゴマー或いはそれらの混合物からなる電離放射線硬化性樹脂、上記各種の樹脂の混合物を使用することもできる。

また、塗工適性やスラリーの安定性を向上させる目的で、補助の結着剤（増粘剤）を添加しても良い。これは上記結着剤のいずれかから選択可能であり、例えばカルボキシメチルセルロースやキサントガムなどの通常よく用いられる増粘剤なども使用可能である。

## 【0017】

活物質層用塗工組成物を調製する溶剤としては、例えば、トルエン、メチルエチルケトン、N-メチル-2-ピロリドン或いはこれらの混合物のような有機溶剤、或いは、水、さらには、これらの有機溶剤及び水から選ばれる2成分以上の混合溶剤を用いることができる。

結着剤は、上記溶剤に溶解して用いても、エマルジョンなどの様に小径の粒子となって分散してもよく、あるいはその混合物を用いても良い。

上記したような活物質層、結着剤、及び必要に応じてその他の成分を溶剤中に投入し、プラネタリーミキサー、ホモジナイザー、ポールミル、サンドミル又はロールミル等の分散機により溶解又は分散して、スラリー状の活物質層用塗工組成物を調製する。

活物質層用塗工組成物中に含有される活物質の含有割合は特に制限されないが、十分な電池容量を得る観点から、固形分中の質量比で80質量%以上、特に90質量%以上であることが好ましい。また、活物質の含有割合が多すぎると結着材の量が相対的に少なくなり活物質層の密着性が不足しやすいことから、活物質層用塗工組成物中に含有される活物質の含有割合は、固形分中の質量比で99.5質量%以下、特に98.5質量%以下であることが好ましい。

ここで、「固形分」とは、活物質層用塗工組成物中に含有される溶剤以外の全成分であり、該塗工組成物が、例えば、硬化性を有する液状のモノマー成分を含有する場合には、そのような液状成分も固形分に含まれる。

また、本発明においては、活物質層用塗工組成物中に含有される固形分中の活物質の質量比が、完成された活物質層中の活物質の含有割合とみなすことができる。

## 【0018】

（集電体）

本発明においては、従来から電極板の集電体として用いられている金属箔や金属シートを用いることができる。正極板の集電体としては、通常、アルミニウム箔が好ましく用いられる。一方、負極板の集電体としては、通常、電解銅箔や圧延銅箔等の銅箔が好ましく用いられる。

集電体の厚さは、例えば、非水電解質液二次電池用電極板であれば、通常、5～50μm程度とする。

## 【0019】

（電極板の製造）

本発明の電極板製造方法は、集電体上に活物質層用塗工組成物の塗膜を形成した電極板中間品を乾燥するに際して、乾燥工程を以下の3段階に分ける。

（1）乾燥初期：塗膜中の溶剤残量が100質量%～24.4質量%までの期間。

（2）乾燥中期：塗膜中の溶剤残量が24.4質量%未満～2.2質量%までの期間。

（3）乾燥後期：塗膜中の溶剤残量が2.2質量%未満の期間。

そして、上記の各段階について乾燥条件を最適化する。ここで、塗膜中の溶剤残量とは

10

20

30

40

50

、塗工前の活物質層用塗工組成物中の溶剂量を質量%とした時の塗膜中に残存する溶剂量の比のことである。

#### 【0020】

乾燥工程の恒率乾燥領域、減率乾燥領域の初期、及び、減率乾燥領域の後期の各期は、皮張りの発生しやすさ及び乾燥速度の短縮しやすさとの関係で重要度が異なるため、それぞれに適した乾燥条件を設定することが望ましい。これらの各領域は、塗膜を一定の乾燥条件で乾燥し続ける場合であれば、比較的容易に判別できる。しかしながら実際の塗膜の乾燥条件は、通常、乾燥工程を2以上の段階に分けて、各段階ごとに異なる乾燥条件を設定する。従って、実際に乾燥条件を設定する際に、上記恒率乾燥領域、減率乾燥領域の初期、及び、減率乾燥領域の後期との時期的な整合をとろうとしても、恒率乾燥領域から減率乾燥領域の初期への移り変わり、及び、減率乾燥領域の初期から減率乾燥領域の後期への移り変わりを判別することが難しい。そのため、非常に煩雑な試行を繰り返して時期的な整合をとる必要性が生じる。

10

そこで本発明においては、恒率乾燥領域、減率乾燥領域の初期、及び、減率乾燥領域の後期が、塗膜中の溶剤残量との間に高い一致性を示すことを見出して、恒率乾燥領域、減率乾燥領域の初期、及び、減率乾燥領域の後期に対応する溶剤残量の範囲を、それぞれ乾燥初期、乾燥中期及び乾燥後期に分け、乾燥工程の乾燥条件を設定する際に時期的な整合をとることとした。この方法により、乾燥工程の乾燥条件を各段階に合わせて最適化することが容易になる。

#### 【0021】

特に、本発明の製造方法においては、皮張りが発生しやすい乾燥中期において、前記電極板中間品が置かれる乾燥環境内の雰囲気温度を70～150の範囲内、好ましくは100～140の範囲内、及び、該乾燥環境内に気流を吐出する送風手段の吐出口の位置での風速を2.5～18.0 m/secの範囲内、好ましくは2.5～8 m/secの範囲内に設定する。

20

ここで、乾燥環境内の雰囲気温度とは、例えば、乾燥炉の炉内温度などを意味する。

また、乾燥環境内に気流を吐出する送風手段とは、乾燥環境内に気流を供給する手段を広く含み、積極的に風乾を行うことを意図された乾燥ノズルだけでなく、乾燥環境内の換気又は空気循環を行うための換気手段も該当する。換気手段であっても、風速又は風量が大きくなれば風乾機能を発揮し、皮張りの発生に影響を与えるからである。

30

乾燥環境内の雰囲気温度を調節するための乾燥手段としては、例えば、遠赤による乾燥であれば通常は遠赤熱媒温度を150～300の範囲とすることが適当であり、温風ドライヤーによる乾燥であれば通常は温風の設定温度を70～150の範囲とすることが適当である。

また、活物質層用塗工組成物の調製に用いる溶剤との関係では、溶媒がN-メチルピロリドンの場合には、乾燥環境内の雰囲気温度を140～150の範囲内とすることが好ましく、溶媒が水の場合には、乾燥環境内の雰囲気温度を90～140の範囲内とすることが好ましい。

乾燥中期における乾燥環境内の雰囲気温度と風速を上記範囲内とすることによって、皮張りの発生を阻止しつつ、この段階での乾燥処理を比較的低コストで行うことができる。

40

#### 【0022】

一回の乾燥工程の全所要時間、すなわち、上記乾燥初期、乾燥中期及び乾燥後期を全て完了させるのに要する時間は、生産効率の観点から2分以内とすることが好ましい。

ここで、乾燥工程の所要時間は、集電体の両面に片面ずつ塗工する場合には、片面当たりの乾燥時間であり、集電体の両面に同時塗工する場合には、両面塗工の所要時間そのものが所要時間である。

従って、集電体の片面ずつ塗工する場合は片面当たりの全所要時間を2分以内とすることが好ましく、両面に同時に塗工できる装置がある場合は両面同時塗工の全所要時間を2分以内とすることが好ましい。

また、乾燥時間を大幅に短縮するためには、乾燥工程の全所要時間の前半、すなわち乾

50

燥工程のなかで乾燥開始から全所要時間の半分に至るまでの期間を経過する前に、塗膜中の蒸発させるべき溶剤の残量を50質量%以下にまで減量させるように乾燥条件を設定することが好ましく、特に、乾燥開始から全所要時間の3分の1に至るまでの期間を経過する前に、溶剤残量を50質量%以下にまで減量させることが好ましい。

乾燥工程が、電極板の中間品を、搬送路上を走行させて乾燥装置内に供給し、走行させながら乾燥を行い、乾燥装置から排出する方法をとる場合には、乾燥ライン上の走行距離を走行速度で割ることによって乾燥時間を表すことができる。

#### 【0023】

本発明の製造方法においては、乾燥工程の加熱温度が乾燥初期、乾燥中期及び乾燥後期の各段階で最適化される。

具体的には、乾燥時間を短縮するために乾燥初期において重点的に加熱処理を行う観点から、乾燥初期における乾燥環境内の最も低い雰囲気温度を、乾燥中期における乾燥環境内の最も高い雰囲気温度と等しいか又はそれよりも高い温度とすることが好ましく、乾燥中期の最も高い雰囲気温度よりも高い温度とすることが特に好ましい。

#### 【0024】

さらに、乾燥初期における乾燥環境内の最も低い雰囲気温度を、乾燥中期及び乾燥後期における乾燥環境内の最も高い雰囲気温度と等しいか又はそれよりも高い温度とすることが好ましく、これら2つの段階のなかで最も高い雰囲気温度よりも高い温度とすることが特に好ましい。

#### 【0025】

また、乾燥後期における乾燥時間をできるだけ短縮するために、乾燥後期における乾燥環境内の最も低い雰囲気温度を、乾燥中期における乾燥環境内の最も高い雰囲気温度と等しいか又はそれよりも高い温度とすることが好ましく、乾燥中期の最も高い雰囲気温度よりも高い温度とすることが特に好ましい。

#### 【0026】

乾燥工程の全所要時間と加熱温度との関係については、皮張りを阻止し且つ乾燥時間を短縮するために、前記乾燥工程の全期間を通じて乾燥環境内の雰囲気温度を等しくするか、又は、該乾燥工程の全所要時間の前半に該雰囲気温度が最も高い期間を設定することが好ましく、特に乾燥時間を短縮する観点から、乾燥工程の全所要時間の前半に該雰囲気温度が最も高い期間を設定することが好ましい。

#### 【0027】

本発明の製造方法においては、乾燥工程の風量も乾燥初期、乾燥中期及び乾燥後期の各段階で最適化される。

具体的には、皮張りを確実に阻止するために乾燥中期において風量を制限する観点から、乾燥中期における乾燥環境内の最も速い前記風速を、乾燥初期及び乾燥後期における最も遅い風速よりも遅い速度に設定することが好ましい。

#### 【0028】

さらに、乾燥時間を短縮するために乾燥初期において速く且つ経済的に乾燥処理を行う観点から、乾燥初期における乾燥環境内の最も遅い前記風速を、乾燥中期及び乾燥後期における最も速い風速よりも速い速度に設定することが好ましい。

#### 【0029】

乾燥工程の全所要時間と乾燥環境内の風速との関係については、上記同様、乾燥初期において速く且つ経済的に乾燥処理を行う観点から、乾燥工程の全所要時間の前半に乾燥環境内の前記風速が最も速い期間を設定することが好ましい。

図1に、本発明に係る電極板の製造方法を実施するためのコーティング装置の一例(コーティング装置101)の概略構成を示す。また図2及び図3にそれぞれ、本発明に係る電極板の製造方法を実施するための乾燥装置の例(乾燥装置102、103)の概略構成を示す。

#### 【0030】

図1においてコーティング装置101は、少なくとも、被塗工体である集電体Aを搬送

10

20

30

40

50



する搬送手段と、塗工手段であるダイコーター 1 と、乾燥手段 2 とを備えている。

搬送手段は、集電体 A を諸工程のために供給し、巻き取るための手段である。図 1 の例では、電極板供給ロール 3 を取り付けた供給部 4 と、電極板巻取りロール 5 を取り付けた巻取り部 6 と、搬送路上を移動する集電体 A を支持するガイドローラ 7 と、必要に応じてその他の部材から搬送手段が構成される。

#### 【0031】

集電体 A は、電極板供給ロール 3 から繰り出され、搬送路上を走行し、ダイコーター 1 に到達する。ダイコーター 1 は、ダイヘッド 1 a から塗工材料である活物質層用塗工組成物を吐出して、走行している集電体 A に間歇塗工し、活物質層 B が存在する塗工部 C と、非塗工部 D とを所定のパターン状に形成する。

10

なお塗工手段は、集電体の反対側面にダイコーター 1 をさらに一台設置して両面塗工を行ってもよい。また、乾燥手段 2 の後にダイコーター 1 及び乾燥手段 2 を直列に追加して、両面塗工をインラインで行なっても良い。

#### 【0032】

間歇塗工された集電体 A は、さらに搬送手段により搬送され、乾燥手段 2 に到達する。乾燥手段 2 においては、長尺状の集電体を用いて作製した長く連続した電極板の中間品を、搬送路上を走行させて乾燥炉内に供給し、走行させながら乾燥を行い、乾燥炉から排出する方法で、大量の中間品を連続処理することができる。乾燥炉内は、搬送路に沿って適宜 2 以上の乾燥ゾーンに分割されていてもよく、その場合には、乾燥の進行段階に合わせて各乾燥ゾーンごとに最適な乾燥条件を設定することができる。

20

乾燥後、塗工が完了した電極板の中間品 E は、巻取り部 6 によって電極板巻取りロール 5 に巻き取られる。

#### 【0033】

更に、得られた活物質層をプレス加工することにより、活物質層の密度、集電体に対する密着性、均質性を向上させることができる。プレス加工は、乾燥手段 2 の下流側に図示していないプレス手段を設けて、そこで行ってもよいし、乾燥装置を通過した電極板の中間製品を巻取りロール 5 に巻き取って、巻き取ったロールをコーティング装置 101 とは別のプレス装置にセットして行ってもよい。

プレス加工は、例えば、金属ロール、弾性ロール、加熱ロールまたはシートプレス機等を用いて行う。

30

#### 【0034】

図 2 に示す乾燥装置 102 は、上記図 1 のコーティング装置 101 の乾燥手段 2 として用いることができる。乾燥装置 102 は全長 8 m の乾燥ラインを有し、その入り口側から出口側に向けて 2 m ずつに四等分された第 1 ゾーン、第 2 ゾーン、第 3 ゾーン及び第 4 ゾーンが順に区画されている。

#### 【0035】

第 1 ゾーンと第 2 ゾーンには、それぞれ遠赤ストーブ 8 と換気装置 14 が備えられている。遠赤ストーブ 8 は、オイル等の熱媒体の循環により乾燥炉内に遠赤外線を放射する加熱手段であり、遠赤放射部 9 と、熱媒体となる流体を供給するタンク 10 と、流体を循環させるポンプ 11 とが循環流路 13 を介して接続され、循環流路 13 上の適所に逆流防止弁 12 を配置した構成をとる。第 1 ゾーンと第 2 ゾーンの各遠赤放射部 9 は、それぞれ異なるタンク及びポンプに接続されており、それぞれのゾーンで温度設定を変更できる。

40

#### 【0036】

換気装置 14 は、乾燥炉内に蒸発した溶剤を排出するための送風手段であり、換気ノズル 15 と、ファン 16 と、ヒーター 17 とが送風路 18 を介して接続され、送風路 18 上の適所に逆流防止弁 19 を配置した構成をとり、ファン 16 の回転数を変化させて風速又は風量を調節し、ヒーター 17 により空気を適宜加熱して温風の供給を可能とし、換気ノズル 15 の幅広の吐出口から集電体の塗膜面と平行に流れる気流を供給する。第 1 ゾーンと第 2 ゾーンの各換気ノズル 15 は、それぞれ異なるファン及びヒーターに接続されており、それぞれのゾーンで設定を変更できる。

50

換気装置 14 は、基本的には、換気に適した風速及び風向きの気流を乾燥炉内に供給するものであり、積極的に風乾を行うものではないが、風速が大きくなるほど又は気流の向きが塗膜と垂直な方向に近づくほど風乾の作用が強くなる。また、ヒーターにより温風を供給する場合には、主に乾燥炉内の雰囲気温度を決定する要因ともなるので、加熱機能も有している。

#### 【0037】

第3ゾーンと第4ゾーンには、それぞれ乾燥ノズル20が備えられている。乾燥ノズル20は、積極的に風乾を行うための送風手段であり、乾燥ノズル20と、ファン21と、ヒーター22とが送風路23を介して接続された構成をとり、ファン21の回転数を変化させて風速又は風量を調節し、ヒーター22により空気を適宜加熱して温風の供給を可能とし、乾燥ノズル20の細径の吐出口から集電体の塗膜面にほぼ垂直で比較的速い風速の気流を供給する。

10

なお、集電体の両面に活物質層が設けられた電極板の中間品を乾燥する場合には、上記乾燥装置102の各乾燥ゾーン内の下側の空間24に、上側の空間のものと同じ又は異なる構成の乾燥機構を設けてもよい。

#### 【0038】

上記乾燥装置102を用いる乾燥条件の一例を以下に示す。

##### (1) 第1ゾーン：

遠赤ストーブの熱媒体温度を300とし、換気ノズルから140の温風を塗膜面と平行に送風する。

20

##### (2) 第2ゾーン：

第1ゾーンと同じ条件とする。

##### (3) 第3ゾーン：

乾燥ノズルから140の温風を、最低風速(ファン周波数：15Hz)で塗膜面に対して垂直に送風する。

##### (4) 第4ゾーン：

第3ゾーンと同じ条件とする。

(5) 乾燥ラインの走行速度を10m/min、及び、全所要時間を48秒とする。

(6) 上記(1)～(5)の設定により、第1ゾーンの開始点から第3ゾーンのおよそ中間までを乾燥初期に、第3ゾーンのおよそ中間から第4ゾーンのおよそ中間までを乾燥中期に、そして、第4ゾーンのおよそ中間から乾燥ラインの完結点までを乾燥後期に対応させる。

30

#### 【0039】

図3に示す乾燥装置103は、上記図1のコーティング装置101の乾燥手段2として用い得る他の構成例である。乾燥装置103は全長8mの乾燥ラインを有し、その入り口側から出口側に向けて2mずつに四等分された第1ゾーン、第2ゾーン、第3ゾーン及び第4ゾーンが順に区画されている。

#### 【0040】

第1ゾーン、第3ゾーン及び第4ゾーンには、上述した乾燥装置102の第3及び第4ゾーンと同じ乾燥ノズル20が備えられている。

40

また、第2ゾーンには、上述した乾燥装置102の第1及び第2ゾーンと同じ遠赤ストーブ8及び換気ノズル14が備えられている。

#### 【0041】

上記乾燥装置103を用いる乾燥条件の一例を以下に示す。

##### (1) 第1ゾーン：

乾燥ノズルから140の温風を、比較的速い風速(ファン周波数：30Hz)で塗膜面に対して垂直に送風する。

##### (2) 第2ゾーン：

遠赤ストーブの熱媒体温度を300とし、換気ノズルから140の温風を塗膜面と平行に送風する。

50

(3) 第3ゾーン：

乾燥ノズルから140 の温風を、最低風速(ファン周波数：15Hz)で塗膜面に対して垂直に送風する。

(4) 第4ゾーン：

第3ゾーンと同じ条件とする。

(5) 乾燥ラインの走行速度を10m/min、及び、全所要時間を48秒とする。

(6) 上記(1)~(5)の設定により、第1ゾーンの開始点から第2ゾーンの終了点付近までを乾燥初期に、第2ゾーンの終了点付近から第4ゾーンのおよそ中間までを乾燥中期に、そして、第4ゾーンのおよそ中間から乾燥ラインの完結点までを乾燥後期に対応させる。

10

#### 【0042】

このようにして、本発明に係る正極用又は負極用電極板が得られる。本発明の電極板は、集電体上の片面又は両面に、少なくとも活物質を含有する活物質層が設けられた正極及び負極いずれかの電極板であって、乾燥条件を特定することによって、集電体に対する密着性が良好な活物質層を有することを特徴とする。

特に、本発明の製造方法により非水電解質液リチウムイオン二次電池用の正極板を作製する場合には、剥離試験機で90°剥離を行った時の活物質層の剥離強度が10N/m以上である正極板が得られる。

また、本発明の製造方法により非水電解質液リチウムイオン二次電池用の負極板を作製する場合には、剥離試験機で90°剥離を行った時の活物質層の剥離強度が5N/m以上

20

である負極板が得られる。また、本発明の製造方法により電気二重層キャパシタ用負極板を作製する場合には、活物質層の剥離試験機で90°剥離を行った時の剥離強度が5N/m以上である負極板が得られる。

#### 【0043】

なお、上述の剥離強度は、JIS-K6854-1に準拠し、以下の方法で測定した張力をいう。

(1) 片面又は両面に活物質層が塗工・形成され、圧延された幅広い集電体ロールから、測定に用いるために、該ロールを狭い幅で切り取り、該切り取ったロール上の塗工部において、外周が20×100mmとなるように切り出し、測定試料を準備する。

(2) 一般的な両面テープ(例えばNICHIBAN製の紙両面テープ)を用いて前記試料を

30

ベーク板に貼り付ける。

(3) 90°剥離測定用治具にセットし、強度測定用Tensile Strength測定装置によって50mm/minの速度で試料の一面側の活物質層を剥離させる。

(4) 片面について測定した荷重の平均値(N)を、試料の幅(m)で割ったものを各面の剥離強度(N/m)とする。また、両面に塗工した場合は、表面と裏面のそれぞれの剥離強度を平均した値を両面の剥離強度(N/m)とする。

#### 【実施例】

#### 【0044】

(実施例1)

活物質装用塗工組成物である正極スラリーを定法により調製し、ダイコーターによりアルミニウム箔上へ乾燥時塗工量が250g/m<sup>2</sup>となるように塗工を行った後、全長8mの乾燥ラインを4等分した乾燥装置を用いて、上記図2の乾燥装置102の説明中に示した乾燥条件、すなわち下記条件により乾燥を行った。

40

<実施例1の乾燥条件>

(1) 第1ゾーン：

遠赤ストーブの熱媒体温度を300とし、換気ノズルから140の温風を塗膜面と平行に送風する。

(2) 第2ゾーン：

第1ゾーンと同じ条件とする。

(3) 第3ゾーン：

50

乾燥ノズルから140の温風を、最低風速5m/sec(ファン周波数:15Hz)で塗膜面に対して垂直に送風する。

(4)第4ゾーン:

第3ゾーンと同じ条件とする。

(5)乾燥ラインの走行速度を10m/min、及び、全所要時間を48秒とする。

(6)上記(1)~(5)の設定により、第1ゾーンの開始点から第3ゾーンのおよそ中間までを乾燥初期に、第3ゾーンのおよそ中間から第4ゾーンのおよそ中間までを乾燥中期に、そして、第4ゾーンのおよそ中間から終了点までを乾燥後期に対応させる。

乾燥後、さらにプレス処理を行って得られた電極板の剥離強度を上記した強度測定用Tensile Strength測定装置を用いて測定したところ、20N/mであった。

【0045】

(実施例2)

活物質装用塗工組成物である正極スラリーを定法により調製し、ダイコーターによりアルミニウム箔上へ乾燥時塗工量が $250\text{g/m}^2$ となるように塗工を行った後、全長8mの乾燥ラインを4等分した乾燥装置を用いて、上記図3の乾燥装置103の説明中に示した乾燥条件、すなわち下記条件により乾燥を行った。

<実施例2の乾燥条件>

(1)第1ゾーン:

乾燥ノズルから140の温風を、比較的速い風速(ファン周波数:30Hz)で塗膜面に対して垂直に送風する。

(2)第2ゾーン:

遠赤ストーブの熱媒体温度を300とし、換気ノズルから140の温風を塗膜面と平行に送風する。

(3)第3ゾーン:

乾燥ノズルから140の温風を、最低風速5m/sec(ファン周波数:15Hz)で塗膜面に対して垂直に送風する。

(4)第4ゾーン:

第3ゾーンと同じ条件とする。

(5)乾燥ラインの走行速度を10m/min、及び、全所要時間を48秒とする。

(6)上記(1)~(5)の設定により、第1ゾーンの開始点から第2ゾーンの終了点付近までを乾燥初期に、第2ゾーンの終了点付近から第4ゾーンのおよそ中間までを乾燥中期に、そして、第4ゾーンのおよそ中間から乾燥ラインの完結点までを乾燥後期に対応させる。

乾燥後、さらにプレス処理を行って得られた電極板の剥離強度を上記した強度測定用Tensile Strength測定装置を用いて測定したところ、20N/mであった。

【0046】

(比較例1)

活物質装用塗工組成物である正極スラリーを定法により調製し、ダイコーターによりアルミニウム箔上へ乾燥時塗工量が $250\text{g/m}^2$ となるように塗工を行った後、全長8mの乾燥ラインを4等分した乾燥装置を用いて、下記条件により乾燥を行った。

<比較例1の乾燥条件>

(1)第1ゾーン:

遠赤ストーブの熱媒体温度を低めの温度である200とし、換気ノズルから100の温風を塗膜面と平行に送風する。

(2)第2ゾーン:

第1ゾーンと同じ条件とする。

(3)第3ゾーン:

乾燥ノズルから100の温風を、最低風速5m/sec(ファン周波数:15Hz)

で塗膜面に対して垂直に送風する。

(4) 第4ゾーン：

乾燥ノズルから120 の温風を、最低風速5 m / s e c (ファン周波数：15 Hz) で塗膜面に対して垂直に送風する。

(5) 乾燥ラインの走行速度を5 m / m i n、及び、全所要時間を96秒とする。

乾燥後、さらにプレス処理を行って得られた電極板の剥離強度を上記した強度測定用 T e n s i l e S t r e n g t h 測定装置を用いて測定したところ、20 N / mであり、密着性は充分だった。

比較例1の乾燥条件は、乾燥工程の前半において温和な条件でゆっくりと乾かす従来法であり、密着性は充分であるが、乾燥時間が長かった。

【0047】

(比較例2)

上記比較例1において、乾燥ラインの走行速度を10 m / m i n、及び、全所要時間を48秒とする以外は同じ条件で乾燥を行った。

この場合は乾燥が不十分であり、塗工膜が生乾きの状態で乾燥炉から出て来た。

【0048】

(比較例3)

活物質装用塗工組成物である正極スラリーを定法により調製し、ダイコーターによりアルミニウム箔上へ乾燥時塗工量が250 g / m<sup>2</sup>となるように塗工を行った後、全長8 mの乾燥ラインを4等分した乾燥装置を用いて、下記条件により乾燥を行った。

< 比較例3の乾燥条件 >

(1) 第1ゾーン：

遠赤ストーブの熱媒体温度を低めの温度である200 とし、換気ノズルから140 の温風を塗膜面と平行に送風する。

(2) 第2ゾーン：

第1ゾーンと同じ条件とする。

(3) 第3ゾーン：

乾燥ノズルから100 の温風を、比較的速い風速20 m / s e c (ファン周波数：30 Hz) で塗膜面に対して垂直に送風する。

(4) 第4ゾーン：

乾燥ノズルから120 の温風を、比較的速い風速20 m / s e c (ファン周波数：30 Hz) で塗膜面に対して垂直に送風する。

(5) 乾燥ラインの走行速度を5 m / m i n、及び、全所要時間を96秒とする。

乾燥後、さらにプレス処理を行って得られた電極板の剥離強度を上記した強度測定用 T e n s i l e S t r e n g t h 測定装置を用いて測定したところ、10 N / mであり、密着性は不十分だった。

比較例3の乾燥条件は、皮張り現象が発生しやすい乾燥中期において比較的強い風乾を行ったため、乾燥工程の前半において温和な条件でゆっくりと乾かしたにも係らず、結着材が活物質層の表面側に偏在し、密着性が悪かった。

【0049】

(比較例4)

上記比較例3において、乾燥ラインの走行速度を10 m / m i n、及び、全所要時間を48秒とする以外は同じ条件で乾燥を行った。

この場合は、塗膜が乾燥した状態で乾燥炉から出て来たが、剥離強度が9 N / mであり、比較例3よりも、さらに密着性が悪かった。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明に係る電極板の製造方法を実施し得るコーティング装置の一例の概略構成を模式的に示す図である。

【図2】本発明に係る電極板の製造方法を実施し得る乾燥装置の一例の概略構成を模式的

10

20

30

40

50

に示す図である。

【図3】本発明に係る電極板の製造方法を実施し得る乾燥装置の別の例の概略構成を模式的に示す図である。

【符号の説明】

【0051】

101：コーティング装置

102、103：乾燥装置

A：集電体

B：塗膜又は活物質層

C：塗工部

D：非塗工部

E：電極板の中間品

1：ダイコーター

1a：ダイヘッド

2：乾燥手段

3：電極板供給ロール

4：供給部

5：電極板巻取りロール

6：巻取り部

7：ガイドローラ

8：遠赤ストーブ

9：遠赤放射部

10：タンク

11：ポンプ

12：逆流防止弁

13：循環流路

14：換気装置

15：換気ノズル

16：ファン

17：ヒーター

18：送風路

19：逆流防止弁

20：乾燥ノズル

21：ファン

22：ヒーター

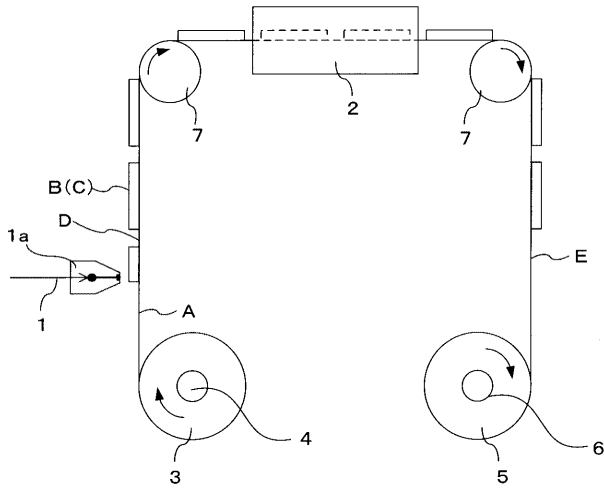
23：送風路

10

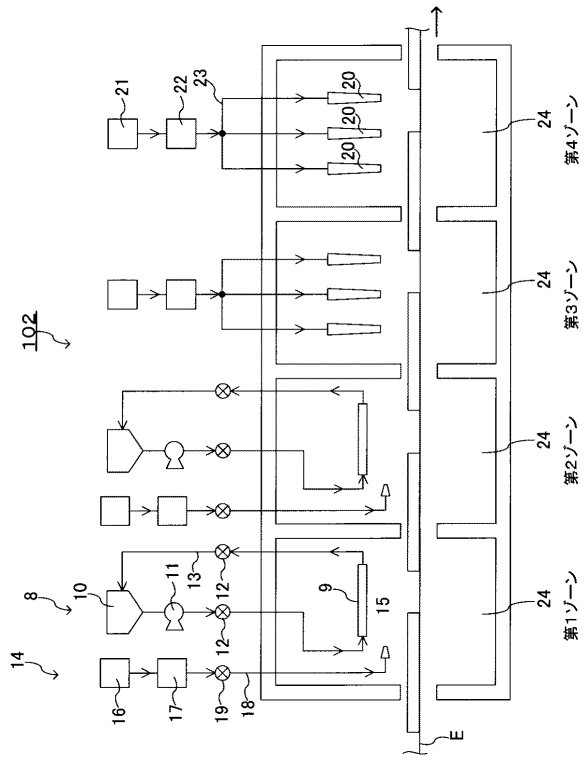
20

30

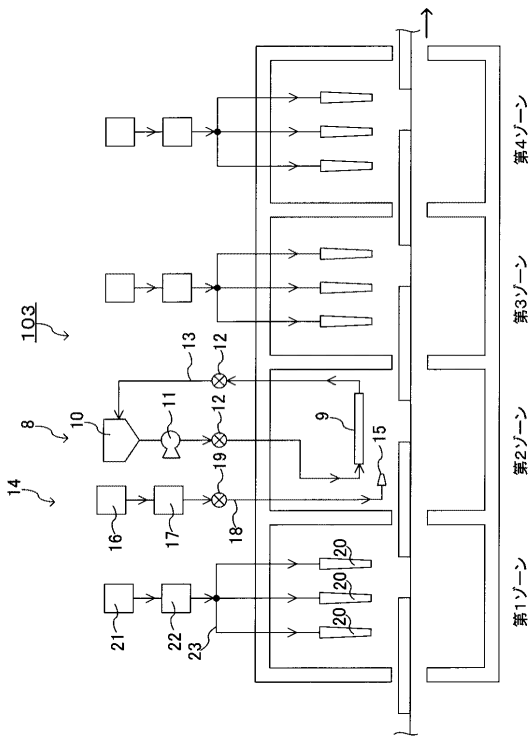
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 G 9/24

Z

Fターム(参考) 5H029 AJ11 AJ14 AK03 AK05 AL06 AL07 AL08 AL12 AM02 CJ02  
CJ22 CJ28 DJ07 EJ01 EJ12 EJ14 HJ00 HJ01 HJ14  
5H050 AA14 AA19 BA17 CA08 CA09 CA11 CB07 CB08 CB09 CB12  
DA04 EA23 EA28 GA01 GA02 GA22 GA27 GA28 HA00 HA01  
HA14